



(72) Galaj, Stanislas, FR

(72) Mehaute, Alain, FR

(73) Alcatel N.V., NL

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C07C 309/24, C07C 303/32, C08G 73/02

(30) 1991/05/07 (91/05578) FR

(54) **SELF-DOPED CONDUCTIVE POLYANILINES AND METHOD  
OF PREPARATION**

(54) **POLYANILINES CONDUCTRICES AUTO-DOPEES ET LEUR  
PROCEDE DE PREPARATION**

(57) La présente invention a pour objet des polyanilines conductrices auto-dopées et leur procédé de préparation. Les noyaux benzéniques et/ou quinoniques de ces polyanilines portent des greffons fonctionnalisés, ou substituants, correspondant à la formule -A-Z dans laquelle: A est un radical hydrocarboné de 2 à 8 atomes de carbone interrompu par au moins un hétéro-atome; Z est une fonction acide fort ou un de ses sels.

(57) This invention concerns self-doping conductive polyanilines and their preparation process. The benzene and/or quinoid nuclei of these polyanilines carry functionalized or substituent grafts corresponding to the formula A-Z in which: A is a hydrocarbonic radical with 2 to 8 atoms of carbon interrupted by at least one heteroatom; Z is a strong acid function or one of its salts.



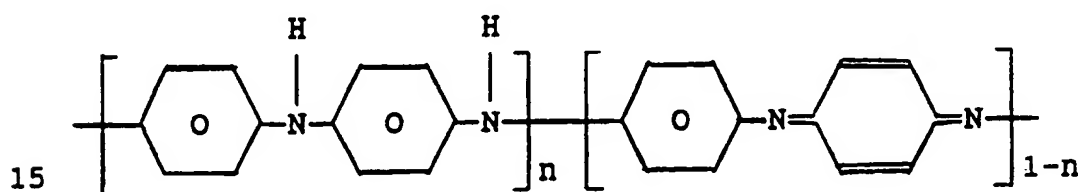
DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> : C08G 73/02, H01B 1/12 C07C 309/10, 309/11</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 92/19666 (43) Date de publication internationale: 12 novembre 1992 (12.11.92)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00411 (22) Date de dépôt international: 6 mai 1992 (06.05.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/05578 7 mai 1991 (07.05.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ALCATEL N.V. [NL/NL]; Strawinskylaan 341, NL-1077 XX Amsterdam (NL). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : GALAJ, Stanislas [FR/FR]; 27, avenue Lénine, F-94110 Arcueil (FR). LE MEHAUTE, Alain [FR/FR]; 90, allée de la Bannière de Maupertuis, F-91190 Gif-sur-Yvette (FR).</p>		<p>(74) Mandataires: SCHAÛB, Bernard etc. ; SOSPI, 14-16, rue de la Baume, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: CA, JP, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: SELF-DOPED CONDUCTIVE POLYANILINES AND METHOD OF PREPARATION (54) Titre: POLYANILINES CONDUCTRICES AUTO-DOPEES ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION (57) Abstract The invention discloses self-doped conductive polyanilines and a method for preparing them. The benzene and/or quinone rings of these polyanilines bear functionalized grafts, or substituents, corresponding to the formula: -A-Z where A is a hydrocarbon radical having 2 to 8 atoms interrupted by at least one hetero-atom, Z is a strong acid function or one of its salts. (57) Abrégé La présente invention a pour objet des polyanilines conductrices auto-dopées et leur procédé de préparation. Les noyaux benzéniques et/ou quinoniques de ces polyanilines portent des greffons fonctionnalisés, ou substituants, correspondant à la formule -A-Z dans laquelle: A est un radical hydrocarboné de 2 à 8 atomes de carbone interrompu par au moins un hétéro-atome; Z est une fonction acide fort ou un de ses sels.</p>		

## Polyanilines conductrices auto-dopées et leur procédé de préparation

La présente invention a pour objet des polyanilines conductrices auto-dopées, leur procédé de préparation et leur application dans le domaine de l'électromagnétisme. Elle se rapporte également à la préparation de l'une des matières premières employées pour l'obtention de ces polyanilines.

La polyaniline est un polymère dont les unités monomères correspondent à la formule:



dans laquelle n est compris entre 0 et 1.

Deux types de noyaux sont présents dans la polyaniline: des noyaux benzéniques et quinoniques correspondant à des états d'oxydation différents représentés par la variable n. Pratiquement, on considère trois types de polyaniline: la forme réduite, demi-oxydée et oxydée. La forme réduite correspond à 100% de noyaux benzéniques (n = 1), la forme demi-oxydée à 75% de noyaux benzéniques et 25% de noyaux quinoniques (n = 0,5), la forme oxydée à 50% de noyaux benzéniques et 50% de noyaux quinoniques (n = 0). Néanmoins, la répartition et la périodicité des noyaux benzéniques et quinoniques le long de la chaîne est statistique. Le rapport d'oxydation est contrôlé par la quantité d'oxydant ajouté au milieu réactionnel de polymérisation.

Il se trouve que la forme demi-oxydée, appelée polyéméraldine, possédant autant de groupements amines (N-H) que de groupements imines (-N=), est celle qui devient la plus conductrice après fixation d'hydracide; cette opération est appelée "dopage".

La conduction ainsi obtenue dans le cas de la polyaniline correspond à un dopage par  $H^+$ . Le polymère est donc conducteur lorsque le squelette est protoné. Ce dopage est réversible, mais peu stable vis-à-vis d'une éventuelle  
5 déprotonation, par exemple par lavage à l'eau ou par traitement thermique qui évapore l'hydracide.

Afin de stabiliser la conductivité de ces polymères, il a été proposé de les doper par greffage. Néanmoins, la présence d'un nombre trop élevé de chaînes latérales diminue  
10 la conductivité en réduisant les zones de contact entre chaînes. Ainsi se pose le problème de la régularité du positionnement des greffons, afin de ne pas avoir une densité linéique de greffons trop élevée à un endroit précis de la chaîne, ce qui nuit à la conduction.

15 Ce greffage a tout d'abord été effectué par action d'un dopant sur des polyanilines non-conductrices (brevet WO-8 901 694). Les sites amines ou imines, correspondant respectivement aux noyaux benzéniques et quinoniques, sont les sites affectés par les greffages connus. Ce greffage ne  
20 s'effectue donc que sur les atomes d'azote, et non sur les noyaux. Par exemple le brevet US-4 806 271 décrit un greffage sur l'atome d'azote de chaîne alkyle ou aryle portant une fonction terminale. Lorsque les sites immines de la chaîne sont greffés, ils ne peuvent plus fixer les  
25 protons, condition nécessaire à une bonne conductivité.

Des polyanilines conductrices présentant une stabilité accrue vis-à-vis de la déprotonation, peuvent être obtenues par "auto-dopage", c'est à dire l'introduction d'une fonction acide liée solidement à la chaîne.

30 Des polyanilines auto-dopées obtenues par alkylation de l'atome d'azote, par des chaînes portant une fonction acide sulfonique terminale ont été décrites (Synthetic Metals, 31 (1989) pp. 369-378). Il s'agit d'un traitement ultérieur effectué sur une polyaniline standard. Dans ce cas  
35 également le greffage est effectué sur l'atome d'azote.

Les efforts de recherche se sont donc dirigés vers l'obtention de polyanilines greffées sur les noyaux, ce qui ne peut être obtenu que par la polymérisation de monomères déjà porteurs d'une fonction acide sur le noyau.

5 Néanmoins, les polyanilines portant des greffons courts sur le noyau ne présentent aucune différence dans les caractéristiques physico-chimiques avec les polyanilines non dopées, en ce qui concerne en particulier la conductivité de la chaîne. Si la polyaniline est traitée par de l'oléum, une  
10 partie des noyaux sont greffés par  $-SO_3H$ , ce qui conduit à une faible augmentation de conductivité, jusqu'à un niveau voisin de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  (Mol.Liq. Cryst. 189 (1990) 255).

Un polymère obtenu à partir d'un monomère ayant un greffon sur le noyau porteur d'une fonction donneur de  
15 protons ( $-COOH$ ) a été décrit dans le brevet US-4 940 517, mais cette fonction est très insuffisante pour doper le polymère. De plus, le procédé d'homopolymérisation limite la longueur du greffon utilisable.

En effet, on sait que la polymérisation dans le milieu  
20 de polymérisation classique ( $HCl/(NH_4)_2S_2O_8$  par exemple) de monomères portant un groupe d'une taille substantielle (au moins trois maillons) est très difficile du fait de l'encombrement stérique qui limite la polymérisation "tête-à-queue" ("head-to-tail"), sauf dans des milieux spécifiques  
25 par exemple  $HF-NH_4F$  au point eutectique, par voie électrochimique (Synthetic Metals, 29 (1989), pp. 1377, 1382).

Enfin, il n'est pas possible par les méthodes précédemment décrites de faire varier de façon contrôlée la  
30 conductivité du polymère en fonction de la valeur que l'on souhaite obtenir.

Le problème technique que se propose de résoudre l'invention est de produire et de disposer d'une nouvelle classe de polyanilines conductrices, qui présentent des  
35 propriétés conductrices et une caractérisation améliorées par rapport à celles des polyanilines préparées jusqu'à

présent, et notamment dont les paramètres de propagation d'impédance électromagnétique  $Z$  et la constante de propagation sont plus avantageuses que celles des polyanilines selon l'art antérieur. Lesdites polyanilines possèdent de plus l'avantage d'être très stables, au regard de leur éventuelle déprotonation, vis-à-vis de l'eau ou d'une élévation de température.

La présente invention a pour objet des polyanilines conductrices auto-dopées, caractérisées en ce les noyaux benzéniques et/ou quinoniques de ces polyanilines portent des greffons fonctionnalisés, ou substituants, correspondant à la formule:



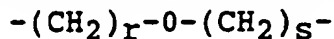
dans laquelle:

- 15         $A$  est un radical hydrocarboné de 2 à 8 atomes de carbone interrompu par au moins un hétéro-atome;  
            $Z$  est une fonction acide fort ou un de ses sels.

De préférence, ledit groupe  $-A-$  est un radical hydrocarboné de 2 à 8 atomes de carbone interrompu par au moins un hétéro-atome choisi parmi O et S. Par exemple, l'atome d'oxygène exerce un effet donneur qui stabilise la charge positive de la chaîne principale.

Selon un premier mode de réalisation des polyanilines de l'invention, ledit groupe  $-A-$  est choisi dans le groupe des résidus ayant une fonction éther ou polyéther, tel que ceux correspondant à la formule:  $-O-(CH_2)_n-$ ,  $-(CH_2O)_n-$  avec  $n$  supérieur ou égal à 2;  $-CH_2-O-(CH_2)_n-$ ,  $-(CH_2-CH_2O)_n-$  avec  $n$  supérieur ou égal à 1; ou ayant une fonction ester, tels que  $-COO-(CH_2)_n-$ ,  $-CH=CH-COO-(CH_2)_n-$  avec  $n$  supérieur ou  
 30 égal à 1.

Selon un autre mode de réalisation des polyanilines de l'invention, ledit groupe  $-A-$  comprend, dans sa chaîne, un atome d'oxygène, et correspond à la formule:



35 dans laquelle:

$r$  est un entier valant 0 ou 1; et

s est un entier valant 3 ou 4.

Selon une autre forme d'exécution des polyanilines de l'invention, ledit groupe -Z est une fonction acide fort qui est choisie parmi les résidus d'acide sulfonique, 5 phosphonique et phosphorique, et de leurs sels.

La fonction acide sulfonique est la fonction préférée. Des sels tels que des sels métalliques, sont aussi envisagés. Les sels préférés sont les sels alcalins (Na, K, ...).

10 Selon encore une autre forme d'exécution des polyanilines de l'invention, leur squelette correspond à celui de la polyéméraldine.

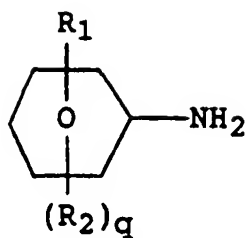
Avantageusement, le nombre de greffons fonctionnalisés est égal à la moitié du nombre de noyaux benzéniques et/ou 15 quinoniques, ce qui conduit à la conductivité maximale. Ceci peut être réalisé par l'ajustement des proportions réciproques de chacun des monomères.

Par exemple si la molécule de monomère A ne porte qu'un substituant, la conductivité maximale du polymère sera 20 obtenue par une incorporation équimoléculaire du monomère A et du monomère B ; par contre, si le monomère A porte deux substituants, il ne faudra incorporer qu'une molécule du monomère A pour trois molécules du monomère B.

D'autre part, on peut faire varier leur conductivité 25 en faisant varier le rapport moléculaire monomère A/monomère B. Par exemple, en diminuant la proportion du monomère A par rapport au monomère B, il est possible d'abaisser la conductivité car on diminue le nombre de greffons fonctionnalisés par rapport au nombre total de noyaux.

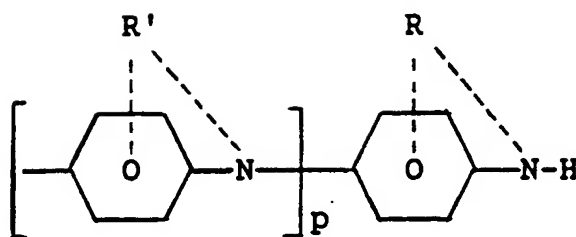
30 La présente invention a en outre pour objet un procédé de préparation de polyanilines conductrices auto-dopées, comprenant une étape de copolymérisation en milieu acide et en présence d'un oxydant, de deux monomères, l'un fonctionnalisé et l'autre non fonctionnalisé, de formules A 35 et B respectivement:

5

A

10

15

B

20

dans lesquelles:

$q$  vaut 0 ou 1;

$p$  vaut 0 ou 1;

25  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, sont des groupes du type -A-Z dans lequel -A- est un radical hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone, interrompu par au moins un hétéro-atome, et -Z est une fonction acide fort ou un de ses sels;

30  $R$  et  $R'$ , identiques ou différents, la ligne en pointillés indiquant que le substituant est lié soit à l'atome d'azote, soit au noyau,

. lorsqu'ils sont rattachés au noyau, sont par exemple, de façon non limitative, -H, -OH, un radical alkyle  
35 contenant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -COOH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,



. lorsqu'ils sont rattachés à l'atome d'azote sont, de préférence, -H, -OH un radical alkyle ou phényle, un groupe -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -COOH.

Les groupes R et R' sont choisis tels qu'ils  
5 permettent d'assurer, la compatibilité avec la matrice pour la réalisation de composites.

La copolymérisation comporte une phase d'induction durant laquelle l'oxydant est présent en faible quantité dans le milieu de copolymérisation et une phase de  
10 production.

Le terme "phase d'induction" correspond à la période d'initiation de la réaction, par exemple par voie thermique ou photochimique. Le terme "phase de production" correspond à la période de temps au cours de laquelle a lieu la  
15 croissance du polymère.

Selon une forme d'exécution du procédé de l'invention ledit monomère A seulement est présent en totalité dans le milieu réactionnel au début de la réaction et le monomère B et l'oxydant sont ajoutés par incréments ou en continu sur  
20 la période des phases d'induction et de production, le rapport monomère B/oxydant fixé étant sensiblement constant.

Selon une autre forme d'exécution du procédé, ledit monomère B est également présent dans le milieu de copolymérisation au cours de la phase d'induction.

25 Selon encore une autre forme d'exécution du procédé lesdits monomères A et B sont présents en totalité dans le milieu réactionnel au début de la réaction, et l'oxydant est ajouté par incréments ou en continu sur la période des phases d'induction et de production.

30 Selon une autre forme d'exécution du procédé selon l'invention, le milieu réactionnel est soumis au cours de la phase d'induction à un chauffage conduisant à une température pouvant atteindre 40°C pendant quelques minutes, puis on laisse la température du milieu réactionnel évoluer  
35 de façon inertielle.

Le milieu de polymérisation est n'importe quel solvant inerte vis-à-vis des réactifs, par exemple de l'eau. Par "milieu acide", on entend que le pH est inférieur à 1. Comme acides appropriés, on peut citer les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique et autres, et leurs mélanges, ainsi que l'eutectique HF-NH<sub>4</sub>F. L'acide préféré est l'acide sulfurique. Le terme "milieu oxydant" signifie que le milieu contient un oxydant qui peut être KI<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, et autres. L'oxydant employé de préférence consiste en (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ou KI<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Ledit monomère B peut être de l'aniline, ou le dimère, la N-phényl-p-phénylènediamine, non substituée ou substituée sur le noyau ou l'azote par un groupe choisi parmi -OH, -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -COOH, alkyl, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Le monomère B préféré est l'aniline. Des mélanges de monomères B peuvent être envisagés.

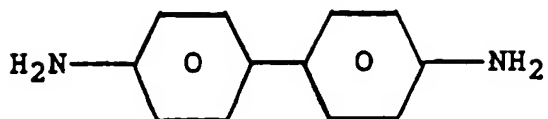
Ledit monomère A est de l'aniline mono- ou di-substituée sur le noyau, en position ortho ou méta-. Ainsi, ce monomère A est du type (o)R<sub>1</sub>-aniline, (m)R<sub>1</sub>-aniline, (o)R<sub>1</sub>, (o)R<sub>2</sub>-aniline ou (o)R<sub>1</sub>, (m)R<sub>2</sub>-aniline, m(R<sub>1</sub>), (o)R<sub>2</sub>-aniline, (m)R<sub>1</sub>, (m)R<sub>2</sub>-aniline. Des mélanges de monomères A peuvent également être envisagés.

Comme exemple de groupe R<sub>1</sub> (et/ou R<sub>2</sub>), on peut citer: -CH=CH-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; -CH=CH-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H; -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H; -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; -O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H; -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H; et leurs sels de sodium, potassium, ou ammonium.

Le choix du groupe R<sub>2</sub> doit permettre d'assurer la compatibilité avec la matrice pour la réalisation de composites.

De préférence, ledit monomère A est de l'aniline disubstituée en ortho.

En effet, au cours de l'opération de polymérisation, l'association de deux monomères peut conduire à la formation de benzidine cancérigène:

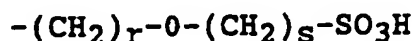


ceci ne se produit plus dès lors que chacun des monomères  
 5 porte deux substituants en position ortho, pour des raisons  
 d'encombrement stérique.

De préférence, ledit monomère A porte une fonction  
 acide sulfonique. L'introduction d'une fonction acide  
 sulfonique sur le noyau d'une arylamine supprime dans la  
 10 plupart des cas l'activité génotoxique.

La présente invention a aussi pour objet les  
 polyanilines obtenues selon le procédé précédemment décrit.

Selon un mode de réalisation préféré, les polyanilines  
 sont obtenues à partir d'aniline, en tant que monomère B, et  
 15 d'aniline substituée en ortho ou méta par un groupe de  
 formule:



dans laquelle:

r vaut 0 ou 1;

20 s vaut 3 ou 4;

ou le sel alcalin correspondant.

Les polyanilines particulièrement préférées sont  
 obtenues à partir d'aniline en tant que monomère B et en  
 tant que monomère A, soit l'acide 3-(3-aminobenzoyloxy)-  
 25 1-propanesulfonique, soit l'acide 4-(2-aminophénoxy)-  
 1-butanesulfonique, ou leurs sels de sodium.

La présente invention se rapporte aussi au procédé de  
 préparation des monomères de type A, utilisés pour  
 l'obtention desdites polyanilines, qui consiste, à partir  
 30 d'un dérivé nitré aromatique portant au moins un groupement  
 hydroxyle ou hydroxylé en position ortho ou méta:

. à réaliser le dérivé métallique de ce dérivé (alcoolate,  
 phénolate),

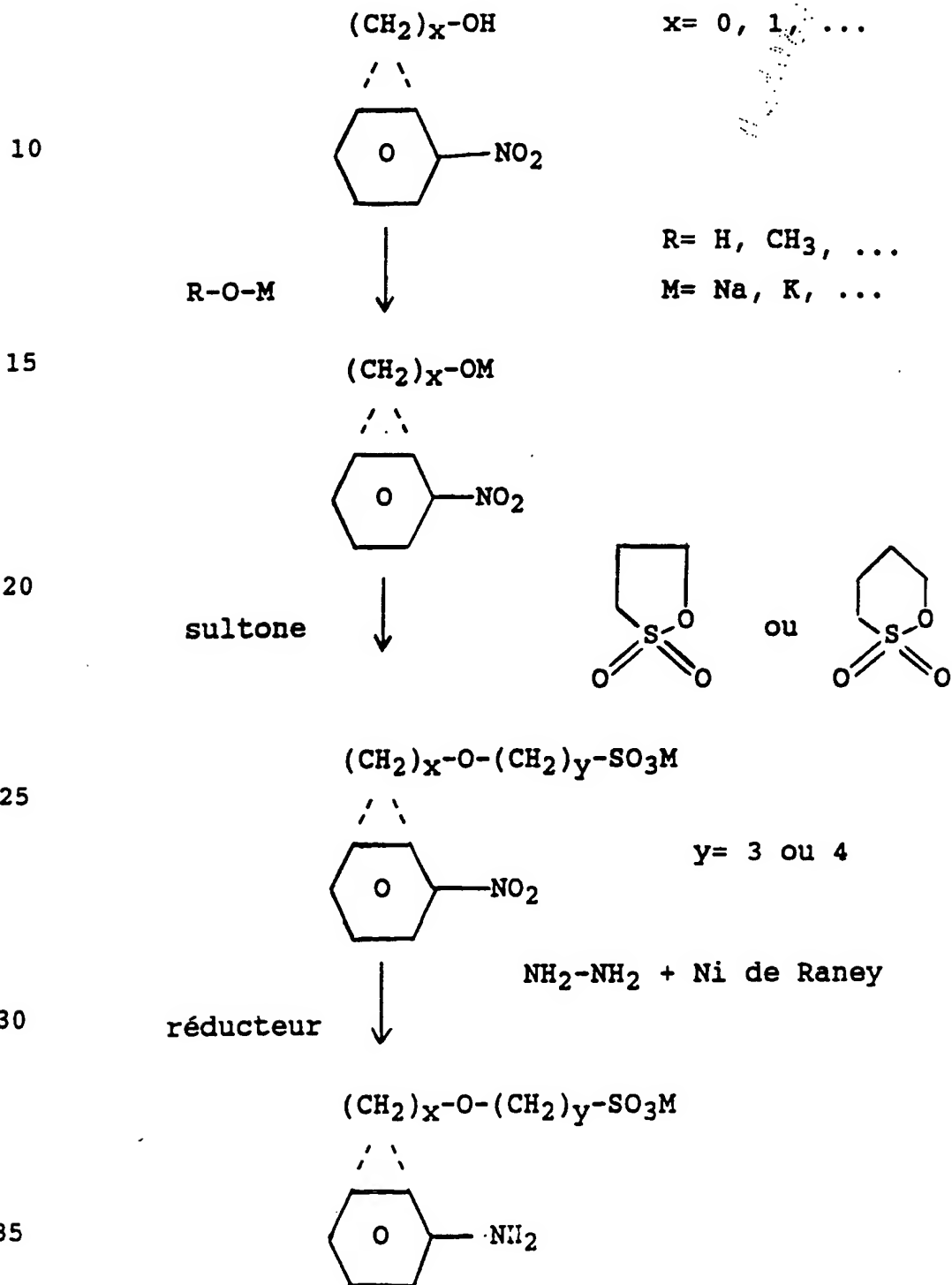
. à faire réagir ce dernier sur une sultone en milieu  
 35 anhydre, polaire et aprotique,

. à réduire la fonction "nitro" en fonction "amino",

. à récupérer le produit final sous forme de sel interne ou d'un dérivé salin quelconque en fonction de la commodité de séparation;

suivant le schéma réactionnel:

5



Les lignes en pointillés indiquent que le substituant peut se trouver en position ortho ou méta.

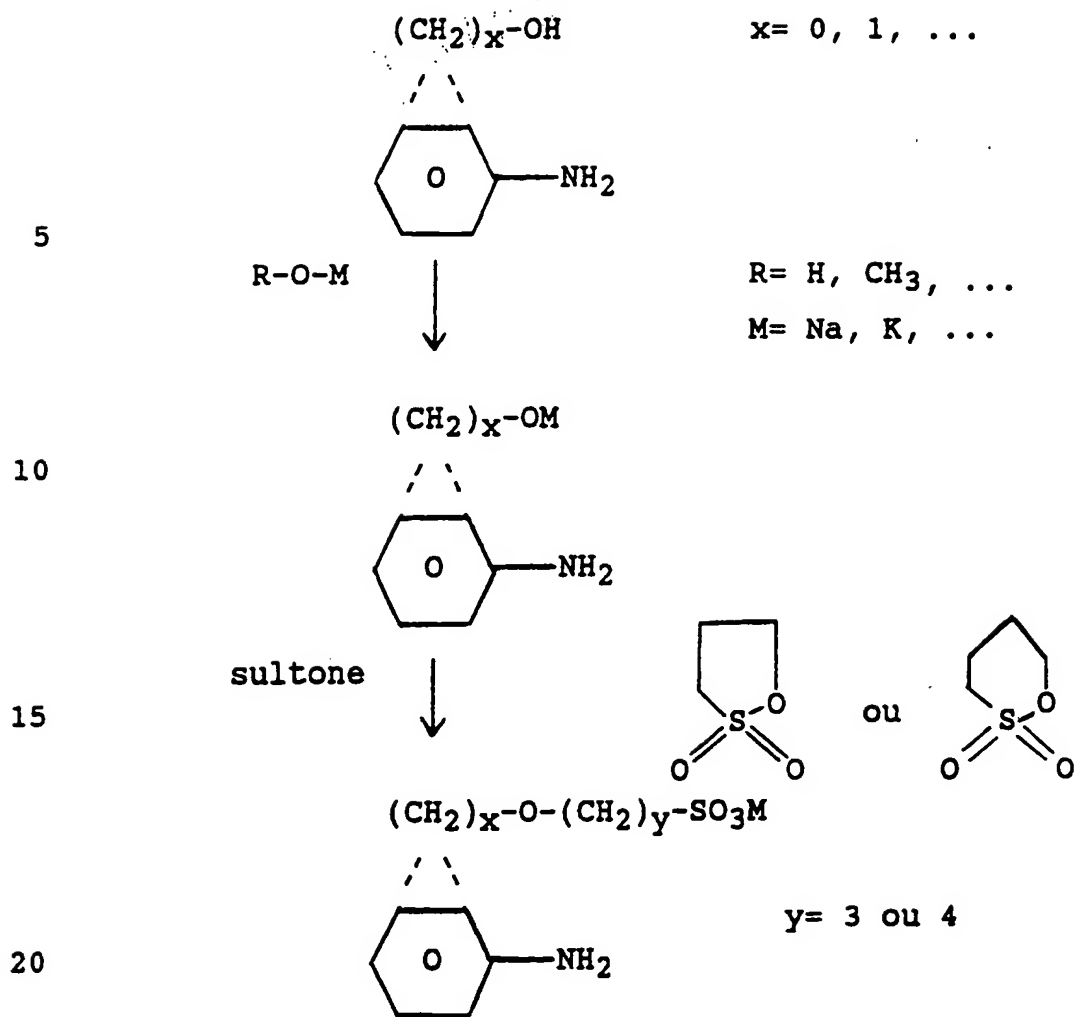
- 5       Chacune de ces formes peut être directement utilisée pour la polymérisation en milieu acide en présence d'oxydant.

- Ainsi, par exemple, le dérivé nitré et hydroxylé peut être choisi parmi: l'orthonitrophénol, le métanitrophénol, 10 l'orthonitrobenzylalcool, le métanitrobenzylalcool, le 2-nitrorésorcinol, l'acide 3-nitrocinnamique, et autres. Ce dérivé, en présence de NaOH ou  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , conduit au sel métallique qui réagit avec une sultone, celle-ci peut être choisie parmi la 1,3-propanesultone ou la 1,4-butanesultone.
- 15 Le monomère A est alors obtenu par réduction, par exemple par l'hydrazine, en présence de nickel de Raney comme catalyseur.

- Suivant un autre mode de réalisation, lesdits monomères de type A sont préparés à partir d'un dérivé aminé 20 portant au moins un groupement hydroxyle ou hydroxylé en position ortho ou méta, selon un procédé qui consiste:
- . à réaliser le dérivé métallique de ce dérivé (alcoolate, phénolate),
  - . à faire réagir ce dernier sur une sultone en milieu
  - 25 anhydre, polaire et aprotique,
  - . à récupérer le produit final sous forme de sel interne ou d'un dérivé salin quelconque en fonction de la commodité de séparation; suivant le schéma réactionnel:

30

35



Les lignes en pointillés indiquent que le substituant peut se trouver en position ortho ou méta.

Chacune de ces formes peut être directement utilisée pour la polymérisation en milieu acide en présence d'oxydant.

Ainsi, par exemple, le dérivé aminé et hydroxylé peut être choisi parmi: l'orthoaminonitrophénol, le métaaminophénol, l'orthoaminobenzylalcool, le métaaminobenzylalcool, le 2-aminorésorcinol, l'acide 3-aminocinnamique, et autres.

Les polyanilines conductrices auto-dopées obtenues par ce procédé sont mises en solution dans un solvant. Ledit solvant peut être une solution aqueuse basique telle que la soude ou la potasse, une solution basique organique, et de préférence une base faible volatile telle que l'ammoniaque, la monométhylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, la monoéthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, la pyrrolidine, la pyridine. De préférence, les polyanilines auto-dopées  
10 obtenues par ce procédé sont mises en solution dans l'ammoniaque. Un simple traitement thermique permet de régénérer le polymère auto-dopé, par exemple sous forme de couches minces ou de dépôts sur une surface plane ou dans un poreux.

Avantageusement, la solution est mise en oeuvre dans un procédé de revêtement par peinture, pistolage ou trempage.

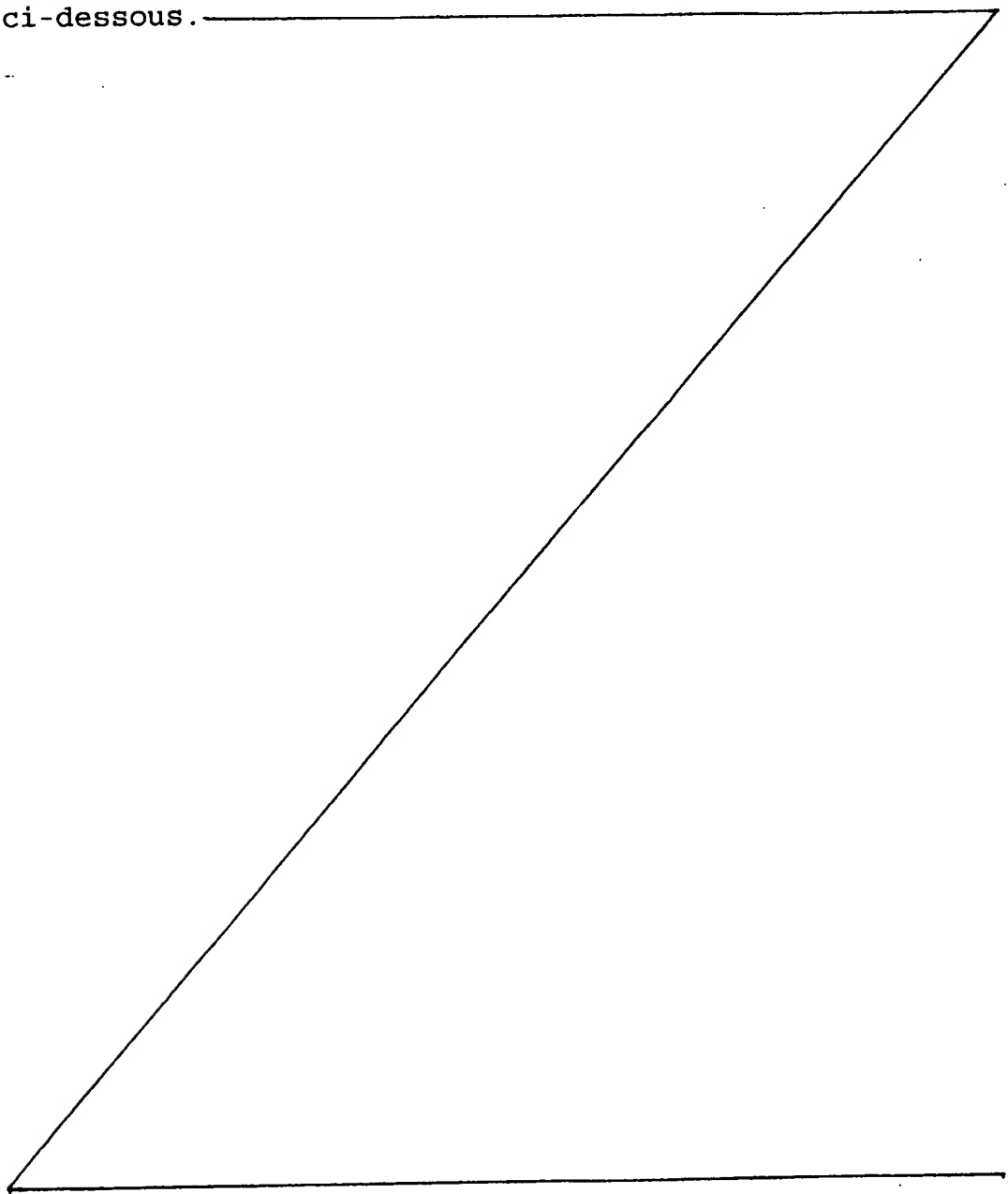
20 La présente invention concerne également les applications électromagnétiques des polyanilines précitées. Ces polyanilines peuvent être utilisées dans un grand nombre de domaines, comme le domaine des écrans semi-conducteurs ou du blindage électromagnétique, ou le domaine des hyperfréquences.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de modes de réalisation donnés à  
30 titre illustratif mais nullement limitatif, et en regard des dessins annexés où:

- les figures 1 et 2 donnent les paramètres  $Z\gamma$  et  $\gamma/Z$  en fonction du logarithme de la fréquence d'analyse pour un polymère selon la présente invention;

- la figure 3, relative à la constante diélectrique, donne le diagramme  $\epsilon' / \epsilon''$  pour le même polymère;

- la figure 4 représente les points expérimentaux lors de la mesure de la conductivité  $\sigma$  sous basse tension pour un second polymère selon la présente invention;
- les figures 5 et 6 donnent des résultats des tests d'analyse thermique différentielle/analyse thermogravimétrique sous atmosphère d'azote et d'argon respectivement pour un troisième polymère selon la présente invention, tel que défini dans l'exemple 13 ci-dessous.





**EXEMPLE 1 - Préparation du monomère A1**

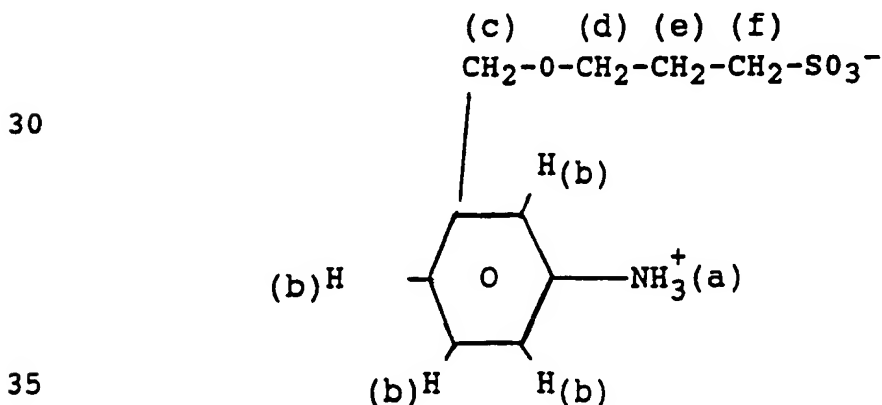
Dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant et d'un piège à vapeur d'eau, on introduit 15,3g d'alcool

5 3-nitrobenzylique (0,1 mole), 100ml de toluène et 12g de carbonate de sodium anhydre en poudre fine. La suspension est agitée et chauffée à reflux pendant 24 heures. On ajoute 13,5g de 1,3-propanesultone, et l'on maintien le chauffage à reflux pendant 8 heures.

10 La suspension est évaporée sous vide, et le résidu dissous dans 150ml d'eau. On ajoute à cette solution 20g de fer en poudre et 10ml d'acide chlorhydrique concentré. La suspension est agitée et chauffée vers 80°C environ pendant 1 heure, puis filtrée. Le filtrat est additionné de soude, 15 et filtré à nouveau pour éliminer l'abondant précipité d'hydroxydes de fer. Le filtrat est acidifié par HCl, puis évaporé sous vide. Le résidu est repris à chaud par de l'éthanol anhydre, puis la suspension est filtrée pour éliminer NaCl. L'évaporation du filtrat sous vide conduit à 20 un résidu visqueux cristallisant partiellement après quelques jours. Les cristaux sont essorés et recristallisés dans du méthanol.

La poudre rose clair obtenue a une masse de 8,3g. Le rendement global est de 34%.

25 On obtient ainsi l'acide 3-(3-aminobenzyloxy)-1-propanesulfonique présentant la formule développée:



dont le spectre RMN (60 MHz dans le DMSO-d<sub>6</sub>) est le suivant:

- a: bande large entre 8,7 et 10,6 ppm
- b : 7,5 ppm (triplet)
- 5        7,3 ppm (multiplet)
- c: 4,5 ppm (singulet)
- d: 3,5 ppm (triplet)
- e: 1,9 ppm (multiplet)
- f: 2,5 ppm (multiplet)

10

#### EXEMPLE 2 - Préparation du monomère A2

30,9g de 2-nitrophénol à 10% d'humidité (0,2 mole) sont dissous à chaud dans 150ml d'eau contenant 8,2g de soude. Cette solution est évaporée sous vide avec montée  
 15 progressive de la température jusqu'à 110°C. Les cristaux rouges anhydres obtenus sont dissous dans 150ml de diméthylsulfoxyde anhydre contenant 31,3g de 1,4-butanestone (0,23 mole). Cette solution, en flacon étanche, est placée en étuve à 90°C pendant un temps pouvant  
 20 aller jusqu'à 48 heures. La solution est alors concentrée sous vide puis, par addition de 1-propanol et refroidissement, des cristaux de 4-(2-nitrophénoxy) - 1-butanestonate de sodium précipitent.

Les cristaux sont essorés puis dissous dans un mélange  
 25 constitué de 200ml d'eau et 100ml d'éthanol. Cette solution est chauffée vers 60-70°C. On y ajoute 30ml d'hydrate d'hydrazine, et environ 1 à 2g de nickel de Raney en poudre: la réduction de la fonction nitro commence. Deux autres ajouts d'environ 1g de nickel de Raney sont effectués à 30  
 30 minutes d'intervalle.

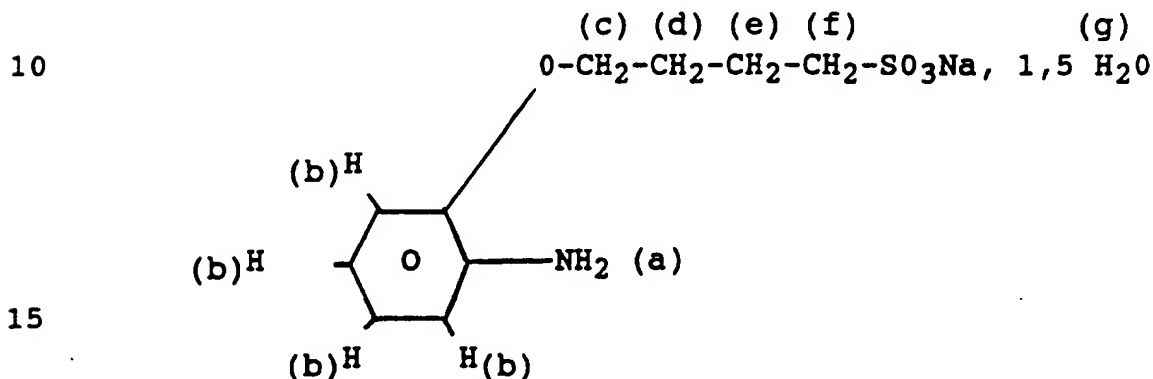
La solution est alors portée à ébullition pendant 20 minutes. Après refroidissement, la suspension est filtrée et le filtrat évaporé sous vide. Le résidu obtenu est redissous à chaud dans un mélange 1-propanol/eau (95/5 en volume).  
 35 Après refroidissement, des cristaux précipitent. Leur

séchage à 60°C sous vide pendant 24 heures donne une poudre rose pâle de masse 41,4g. Le rendement global est de 70%.

L'analyse montre qu'il s'agit de 4-(2-aminophénoxy)-1-butane-sulfonate de sodium hydraté à 1,5 molécules d'eau.

5 Ce sel peut être utilisé directement pour l'obtention de polyanilines "auto-dopées".

Le monomère A<sub>2</sub> a pour formule:



et son spectre RMN (60 MHz dans le DMSO-d<sub>6</sub>) est le suivant:

20

a: 4,6 ppm (multiplet)

b: 6,6 ppm (multiplet)

c: 3,9 ppm (multiplet)

d et e: 1,7 ppm (multiplet)

f: 2,4 ppm (multiplet)

25

g: 3,3 ppm (singulet).

Autre mode de réalisation du monomère A<sub>2</sub> en quantité plus importante:

309g de 2-nitrophénol à 10% d'humidité (2 moles) sont

30 dissous à chaud dans un erlenmeyer contenant 1 litre d'eau et 82g de soude en pastilles. Cette solution est évaporée sous vide en montant progressivement la température jusqu'à 95°C. Aux cristaux rouges anhydres obtenus on ajoute 700ml de diméthylsulfoxyde anhydre et 313g de 1,4-butanedisulfone.

35 La mixture est progressivement chauffée jusqu'à 90°C. La température est maintenue à cette valeur durant 24 heures,

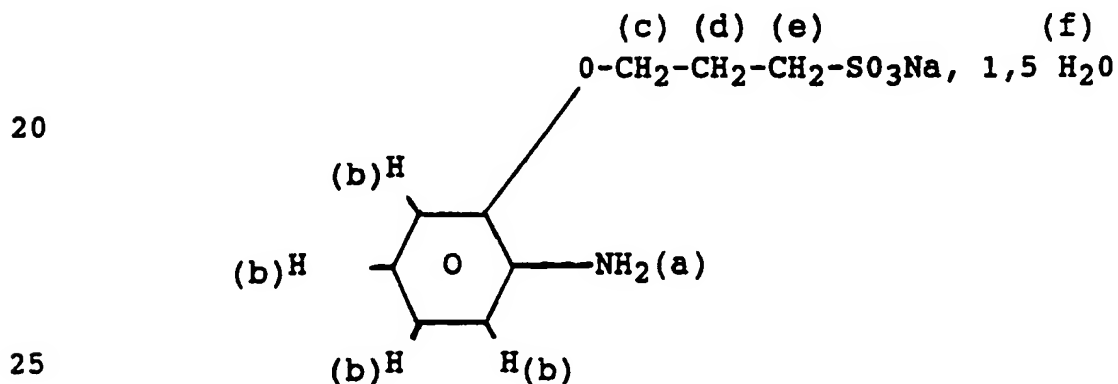
puis la solution de couleur orange est concentrée sous vide par distillation d'une grande partie du DMSO. Au résidu verdâtre obtenu, on ajoute 1 litre d'eau, 12g de soude et 50ml d'hydrate d'hydrazine. La solution est portée puis  
 5 maintenue au voisinage de 70°C. On y ajoute environ 2g de nickel de Raney et la réduction commence. Des ajouts de 50ml d'hydrate d'hydrazine et d'environ 2g de nickel de Raney sont encore effectués 6 fois toutes les 30 minutes. Une demi-heure après le dernier ajout, la suspension est portée  
 10 à l'ébullition pendant 2 heures, refroidie et filtrée. Le résidu d'évaporation sous vide du filtrat est redissous à chaud dans 2 litres de mélange 1-propanol/eau (95/5 en volume). La solution est laissée au repos pendant 3 jours aux environs de 10°C. Les cristaux obtenus sont essorés,  
 15 rincés à l'éthanol anhydre et séchés sous vide à 50°C pendant 3 jours. La masse de poudre obtenue est de 434,5g. Le rendement global est de 74%.

### EXEMPLE 3 - Préparation du monomère A3

20 309g de 2-nitrophénol à 10% d'humidité (2 moles) sont dissous à chaud dans un erlenmeyer contenant 1 litre d'eau et 82g de soude en pastille. Cette solution est évaporée sous vide en montant progressivement la température jusqu'à 95°C. Aux cristaux rouges anhydres obtenus on ajoute 350ml  
 25 de diméthylsulfoxyde anhydre et 270g de 1,3-propanesultone et l'on fixe un piège à vapeur d'eau sur l'erlenmeyer. La mixture est progressivement chauffée jusqu'à 90°C. La température est maintenue à cette valeur durant 24 heures, puis la solution de couleur orange est concentrée sous vide  
 30 par distillation d'une grande partie du DMSO. Le résidu jaunâtre est redissous à chaud dans un mélange constitué de 1,5 litre d'éthanol, 1 litre d'eau et 8g de soude. La solution est portée, puis maintenue au voisinage de 70°C. On y ajoute 50ml d'hydrate d'hydrazine et environ 2g de nickel  
 35 de Raney et la réduction commence. Des ajouts de 50ml d'hydrate d'hydrazine et d'environ 2g de nickel de Raney

sont encore effectués 7 fois toutes les 30 minutes. La réduction est pratiquement terminée lorsque la mousse de couleur jaune devient blanche. Une demi-heure après le dernier ajout, la suspension est portée à l'ébullition pendant 1 heure, puis filtrée à chaud. Après refroidissement du filtrat, des cristaux blancs se déposent. Ils sont essorés, rincés à l'éthanol puis mis à sécher sous vide à température ambiante d'abord, puis à 50°C pendant 3 jours. Les liqueurs mères sont concentrées à chaud et sous vide de façon à récupérer le solde de produit qui sera traité comme le premier lot. La masse de poudre obtenue est de 200,8g pour le premier lot et de 264,5g pour le second (moins pur). Le rendement global de cette synthèse est de 83%. Le spectre RMN (60 MHz dans le DMSO-d<sub>6</sub>) montre qu'il s'agit de

3-(2-aminophénoxy)-1-propanesulfonate de sodium hydraté à 1,5 molécules d'eau:



et son spectre RMN (60 MHz dans le DMSO-d<sub>6</sub>) est le suivant:

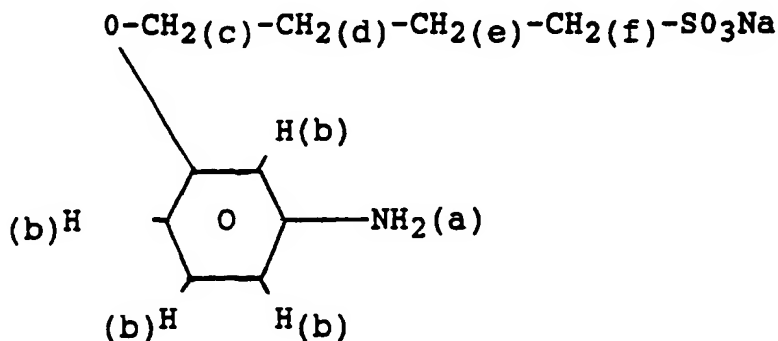
30 a: 4,6 ppm (singulet)  
b: 6,6 ppm (multiplet)  
c: 4,0 ppm (triplet)  
d: 2,0 ppm (multiplet)  
e: 2,6 ppm (triplet)  
f: 3,4 ppm (singulet)

35

**EXEMPLE 4 - Préparation du monomère A4**

50g de 3-nitrophénol (environ 0,36 mole) sont dissous à chaud dans 200ml d'eau contenant 14,75g de soude. Cette solution est évaporée sous vide en montant progressivement la température jusqu'à 100°C. Les cristaux rouges anhydres obtenus sont dissous dans 70ml de diméthylsulfoxyde anhydre contenant 54g de 1,4-butanesultone. Cette solution mise en flacon étanche, est placée en étuve à 90°C pendant 48 heures. Le diméthylsulfoxyde est évaporé sous vide. Le résidu jaune pâle est redissous à chaud dans un mélange constitué de 300ml d'éthanol, 180ml d'eau et 1,5g de soude. La solution est portée au voisinage de 70°C. On y ajoute 75ml d'hydrate d'hydrazine et environ 2g de nickel de Raney, et la réduction commence. Elle est pratiquement terminée au bout de 15 minutes lorsque la mousse de couleur jaune devient blanche. La suspension est portée à l'ébullition pendant 1 heure, puis filtrée à chaud et sous vide, 600ml d'éthanol sont ajoutés au filtrat. Après refroidissement du filtrat, des cristaux blancs se déposent. Ils sont essorés, rincés à l'éthanol puis mis à sécher sous vide à température ambiante d'abord, puis à 50°C pendant 2 jours. La masse de poudre obtenue est de 72,3g. Le rendement global est de 75%.

Le spectre RMN (60MHz dans le DMSO-d<sub>6</sub>) montre qu'il s'agit de 4-(3-aminophénoxy)-1-butanesulfonate de sodium anhydre:



et son spectre est le suivant:

5	a	: 5 ppm (singulet)
	b	: 6,1 ppm (multiplet)
		6,9 ppm (triplet)
	c	: 3,8 ppm (multiplet)
	d et e:	1,7 ppm (multiplet)
10	f	: 2,4 ppm (triplet)

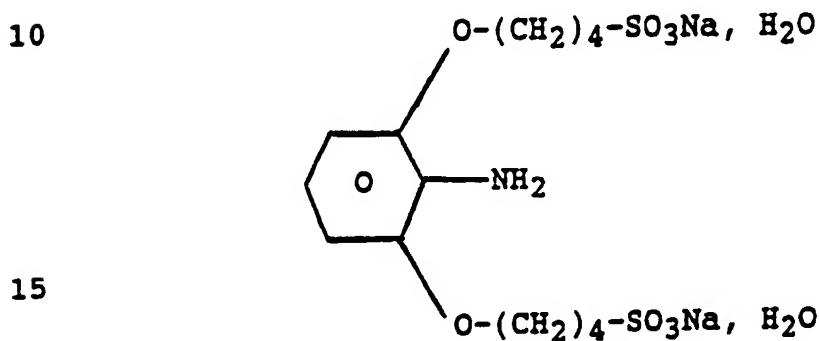
#### EXEMPLE 5 - Préparation du monomère A5

50g de 3-nitrophénol (environ 0,36 mole) sont dissous à chaud dans 200ml d'eau contenant 14,75g de soude. Cette solution est évaporée sous vide en montant progressivement la température jusqu'à 100°C. Les cristaux rouges anhydres obtenus sont dissous dans 70 ml de diméthylsulfoxyde anhydre contenant 48,4g de 1,3-propanesultone. Cette solution mise en flacon étanche est placée en étuve à 90°C pendant 48 heures. Le diméthylsulfoxyde est évaporé sous vide. Le résidu jaune pâle est redissous à chaud dans un mélange constitué de 300ml d'éthanol, 180ml d'eau et 1,5g de soude. La solution est portée au voisinage de 70°C. On y ajoute environ 2g de nickel de Raney; 75ml d'hydrate d'hydrazine sont alors ajoutés goutte à goutte et la réduction commence. La réduction est pratiquement terminée au bout de 30 minutes lorsque la mousse de couleur jaune devient blanche. La suspension est portée à l'ébullition pendant 1 heure, puis filtrée sous vide après refroidissement. Le filtrat est évaporé et le résidu repris à chaud par 600ml d'un mélange éthanol/eau (95/5). Après refroidissement du filtrat, des cristaux blancs se déposent. Ils sont essorés, rincés à l'éthanol puis mis à sécher sous vide à température ambiante d'abord, puis à 50°C pendant 2 jours. La masse obtenue est de 54g.

On obtient ainsi le sel de sodium de l'acide 3-(3-aminophénoxy)-1-propanesulfonique.

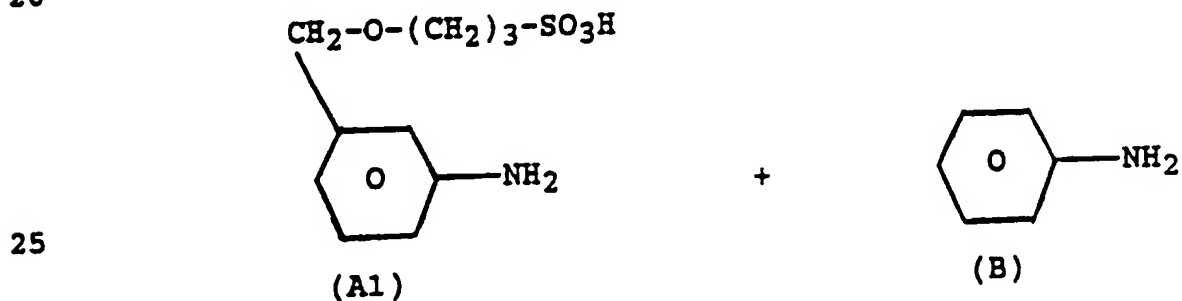
**EXEMPLE 6** - Préparation du monomère A6

5 L'exemple 2 est répété mais en partant de 0,2 mole de 2-nitrorésorcinol, 16,4g de soude, et 62,6g (0,46 mole) de 1-butanesulfonate de sodium. On obtient le sel de sodium du 1-amino-2,6-bis(4-sulfobutoxy)benzène.



**EXEMPLE 7** - Copolymérisation des monomères A1 et B

20



A1 : acide 3-(3-aminobenzyloxy)-1-propanesulfonique

B : aniline

30 **Mode opératoire**

Un mélange constitué de 1,30g de monomère A1, 0,5g de monomère B, 10ml d'eau et 2,5ml d'acide sulfurique à 96% est agité à température ambiante. On y ajoute alors, par petites pincées, en 30 minutes environ, 2,5g de peroxodisulfate d'ammonium en poudre. La température monte d'environ 10 à 15°C. L'agitation se poursuit 2 heures. La suspension

35



5 fine poudre vert foncé de masse 0,955g.

10 référant à l'oxydant, est de 65%

**EXEMPLE 8 - (comparatif)**

15 dans l'exemple 7, conduit à une poudre de couleur brun-vert  
foncé avec un rendement, calculé par rapport à l'oxydant, de  
30%.

**EXEMPLE 9 - (comparatif)**

20 L'aniline seule polymérise en polyéméraldine avec des rendements de l'ordre de 80%.

### EXEMPLE 10 - Copolymérisation des monomères A2 et B



**A2 : acide 4-(2-aminophénoxy)-1-butanesulfonique**

B : aniline

## Mode opératoire

35 Un mélange constitué de 5,35g de monomère A2 sous  
forme de sel de sodium hydraté, 80ml d'eau et 20ml d'acide

sulfurique à 96% est agité à température ambiante. On y ajoute, toutes les 10 minutes et en 8 fois, 0,2ml de monomère B et 1g de peroxodisulfate d'ammonium. Un neuvième ajout correspond au solde des réactifs: 1,7ml de monomère B et 9,7g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ont été ainsi introduits. A2 et B sont en excès de 10% par rapport à la quantité stoechiométrique d'oxydant nécessaire pour obtenir un copolymère dont le squelette soit celui de la polyéméraldine.

Il est nécessaire de chauffer un peu (environ 30° à 40°C) pour accélérer le processus de copolymérisation car, après le deuxième ajout, rien ne se produit comme le montre la très faible variation de couleur du milieu réactionnel. L'agitation est poursuivie 1 heure après le dernier ajout. La suspension vert sombre, presque noire est très difficilement filtrable car assez visqueuse. Il est préférable de la diluer dans 500ml d'eau puis d'effectuer une centrifugation. Le culot est redispersé dans 200ml d'eau puis une nouvelle centrifugation est opérée. Cette opération est répétée encore une fois. Le culot constitué de copolymère humide est pratiquement débarrassé de tous ions étrangers. Un séchage de 24 heures sous vide à 60°C donne une poudre verte foncée, presque noire, de masse 2,35g.

Le rendement calculé en se référant à la quantité d'oxydant est de 41%.

Le polymère obtenu par copolymérisation de l'acide 4-(2-aminophénoxy)-1-butanesulfonique (A2) avec l'aniline est partiellement soluble dans l'eau en milieu neutre et l'ajout d'acide en reprécipite une partie. Dans ces deux cas les solutions sont vertes. La solubilité est totale en milieu basique (hydroxyde d'ammonium ou de sodium). Les solutions ainsi obtenues sont violettes. L'évaporation à chaud de la solution ammoniacale fournit des films minces et conducteurs de couleur verte.

Bien que dans la chaîne les fonctions imines et amines soient moins basiques que l'ammoniaque, un simple traitement

thermique déplace l'équilibre et permet la régénération de la polyméraldine auto-dopée.

Par contre, l'évaporation de la solution sodique ne permet pas la régénération du polymère conducteur comme le  
5 montre la couleur violette du film obtenu.

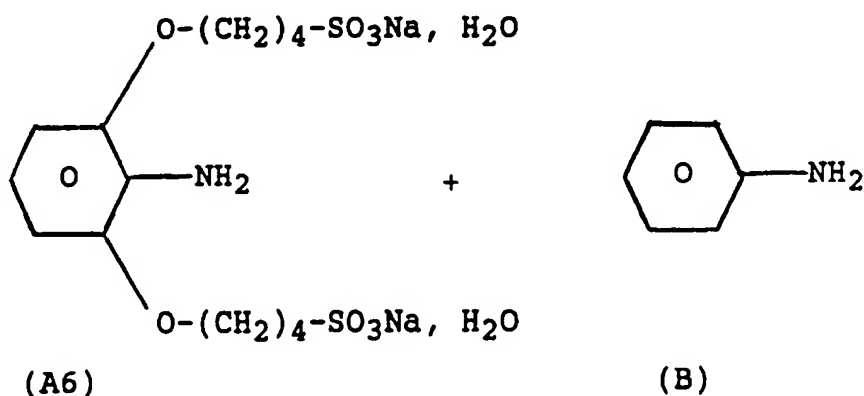
#### EXEMPLE 11

Dans un erlenmeyer de 2 litres contenant un mélange de 150g de monomère A2 sous forme de sel de sodium hydraté, 49g  
10 d'aniline, 90ml d'acide sulfurique à 96% et 820ml d'eau, on ajoute, goutte à goutte pendant 15 heures, une solution composée de 100g de bichromate d'ammonium, 60ml d'acide sulfurique à 96% et 540ml d'eau. Le milieu réactionnel est  
15 maintenu aux environs de 25°C. La suspension visqueuse est centrifugée. Le culot est redispersé dans 2 litres d'eau additionnée de 50ml d'acide acétique puis centrifugé. On obtient un copolymère de couleur "vert foncé". Cette  
opération est répétée encore 3 fois puis le culot est mis à sécher sous vide primaire à 60°C. La masse de poudre obtenue  
20 est de 83,9g. Le rendement calculé par rapport à l'oxydant est de 64%

#### EXEMPLE 12 - Copolymérisation des monomères A6 et B

25

30



A6 : 1-amino-2,6-bis(4-sulfobutoxy)benzène

35 B : aniline

**Mode opératoire:**

L'exemple 10 est répété mais en partant de 4,5g du monomère A6 et de 2,5ml d'aniline.

**EXEMPLE 13**

La caractérisation hyperfréquence du polymère auto-dopé/greffé de l'exemple 10 ci-dessus est effectuée de la manière suivante:

- 10 On charge, dans un malaxeur, un mélange de polymère isolant constitué de 80% de polyéthylène et de 20% d'EPDM (élastomère), avec 25% en volume de polymère greffé décrit dans l'exemple 10.

- On réalise avec ces matériaux une pastille de 7mm de diamètre et de 5mm de hauteur, percée d'un trou central. Cette pastille est positionnée dans un guide d'onde coaxial, lui-même branché aux bornes d'un analyseur de réseau de type Wiltron 360\*. Cet analyseur permet d'obtenir les paramètres de la propagation d'onde dans l'échantillon
- 20 considéré comme un quadripôle. L'analyse est effectuée entre 40 MHz et 18 GHz et l'on tire par calcul les paramètres de propagation d'impédance électromagnétique  $Z$  de l'échantillon et la constante de propagation  $\gamma$  dans l'échantillon.

Les figures 1 et 2 donnent respectivement les paramètres  $Z\gamma$  et  $\gamma/Z$  en fonction du logarithme de la fréquence d'analyse. Nous voyons qu'il s'agit de droites sur le domaine d'analyse.

- La figure 3, relative à la constante diélectrique, donne le diagramme complexe  $\epsilon'/\epsilon''$  qui fait apparaître une
- 30 droite de régression de pente voisine de 0,4.

**EXEMPLE 14**

Un erlenmeyer de 250 cc contient 1,7g d'aniline, 5g d'acide 4-(2-aminophénoxy)-1-butanesulfonique sous forme de sel de sodium hydraté. Le tout est en solution dans 55ml d'eau et 20ml d'acide sulfurique à 96%. On ajoute goutte à

\* (marque de commerce)

goutte 9,7g de peroxodisulfate d'ammonium en solution dans 25ml d'eau, de sorte que la durée d'ajout dure trois heures, et que la normalité du milieu passe de 9N en début de réaction à 7N en fin de réaction. Le temps d'agitation  
 5 complémentaire est choisi égal à 1 heure. Après centrifugation et lavage, on obtient le polymère "vert bouteille" avec un rendement de 16%.

Puis on effectue sur ce polymère plusieurs types d'essais de caractérisation:

- 10 (1) Le produit est pastillé sans additif puis, au moyen d'une méthode de mesure de conductivité de type 4 pointes, on établit la valeur de la conductivité.

On trouve dans ce cas que celle-ci  $\sigma$  est comprise entre 30 et 40 S.cm<sup>-1</sup>, ce qui correspond, pour ce type de  
 15 polymère conducteurs, à une excellente conductivité (figure 4).

- (2) On effectue un diagramme de Debye afin d'établir l'état cristallographique du matériau. Ce diagramme montre qu'une partie du matériau est cristallisé, on observe en effet 2  
 20 anneaux de diffraction à 4,25 Angströms et 3,59 Angströms.

#### EXEMPLE 15

L'exemple 14 est répété mais en changeant la normalité de début et de fin de réaction, respectivement 8N et 5N,  
 25 obtenue en mettant 10ml d'acide sulfurique dans 30ml d'eau. Le rendement de copolymérisation est cette fois de 26%.

Afin de vérifier la stabilité thermique de ce matériau nous effectuons les tests traditionnels d'ATD-ATG. les résultats des tests sont représentés sur les figures 5 et 6  
 30 qui donnent le comportement thermique des matériaux totalement et partiellement deshydratés sous azote/oxygène (figure 5) d'une part, et d'autre part sous argon (figure 6), en opérant dans les conditions suivantes:

	<u>Figure 5</u>	<u>Figure 6</u>
. échantillon : polyaniline..	99,90mg	101,10mg
. référence: kaolin.....	99,90mg	99,80mg
. creuset	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5 . TG.....	125mg	125mg

On constate que ces matériaux ont une remarquable stabilité thermique puisqu'il est possible de les chauffer jusqu'aux environs de 250°C sans perte notable de masse.

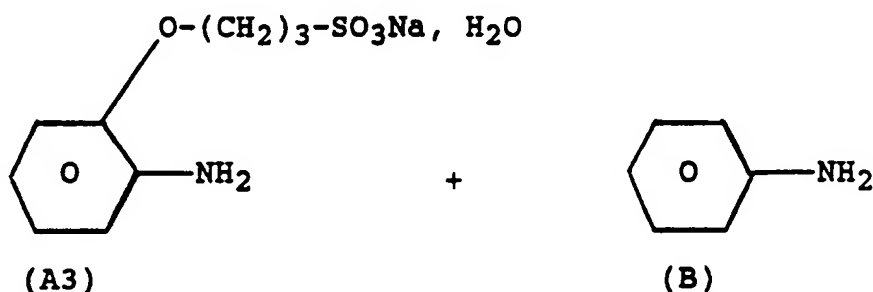
#### 10 EXEMPLE 15

L'exemple 13 est répété mais, afin de faciliter la précipitation, on utilise 5ml d'acide sulfurique, 20ml d'eau et 40ml d'acide acétique. Cette fois, la normalité passe de 2,7N à 1,8N respectivement du début à la fin de la réaction, 15 l'adjonction de la solution de peroxodisulfate d'ammonium ayant duré 7 heures; le rendement de cette réaction est de 27%.

#### EXEMPLE 16 - Copolymérisation des monomères A3 et B

20

25



A3 : acide 3-(2-aminophénoxy)-1-propanesulfonique

B : aniline.

30 La solution oxydante est versée goutte à goutte pendant une nuit dans un mélange thermostaté composé de 5g de monomère A3, 1,66g d'aniline et de 30ml d'acide sulfurique à 10% en volume. Le polymère est récupéré par centrifugation puis le culot est redispersé dans une 35 solution aqueuse d'acide acétique à 10% en volume avant d'être centrifugé à nouveau. Cette opération qui consiste à

laver le précipité peut être répétée plusieurs fois. Ce dernier est ensuite séché sous vide à 50°C durant 2 ou 3 jours. Le calcul du rendement est effectué par rapport à l'oxydant, suivant l'oxydant choisi, ce rendement est

5 variable de 10% à 84%.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de

10 l'invention.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Polyaniline conductrice auto-dopée, caractérisée en ce que les noyaux benzéniques et/ou quinoniques de cette polyaniline portent des greffons fonctionnalisés, ou substituants, correspondant à la formule:



10. dans laquelle:

A est un radical hydrocarboné de 2 à 8 atomes de carbone interrompu par au moins un hétéroatome;

Z est une fonction acide fort ou un de ses sels.

2. Polyaniline conductrice selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit groupe -A- est un radical hydrocarboné de 2 à 8 atomes de carbone interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi O et S.

20

3. Polyaniline conductrice selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit groupe -A- est choisi dans l'ensemble constitué par des résidus ayant une fonction éther ou polyéther ou ayant une fonction ester.

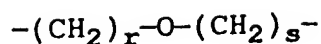
4. Polyaniline conductrice selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit groupe -A- est choisi dans l'ensemble constitué par:

30

- |   |             |
|---|-------------|
| - O - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -                   | où n ≥ 2    |
| - (CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -                      | où n ≥ 2    |
| - CH <sub>2</sub> - O - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - | où n ≥ 1    |
| - (CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - O) <sub>n</sub> -  | où n ≥ 1    |
| - COO - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -                 | où n ≥ 1 et |
| - CH = CH - COO - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -       | où n ≥ 1.   |

5. Polyaniline conductrice selon la revendication 1, 2 ou 4, caractérisée en ce que ledit groupe -A- comprend, dans sa chaîne, un atome d'oxygène, et correspond à la formule:





dans laquelle:

r est un entier valant 0 ou 1; et

s est un entier valant 3 ou 4.

6. Polyaniline conductrice selon la revendication 1, 2 ou 4, caractérisée en ce que ledit groupe -Z est une fonction acide fort qui est choisie dans l'ensemble constitué par les résidus d'acide sulfonique, phosphonique et phosphorique, et de leurs sels.

7. Polyaniline conductrice selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit groupe -Z est une fonction acide fort qui est choisie dans l'ensemble constitué par les résidus d'acide sulfonique, phosphonique et phosphorique, et de leurs sels.

8. Polyaniline conductrice selon la revendication 1, 2 ou 4, caractérisée en ce que son squelette correspond à celui de la polyéméraldine.

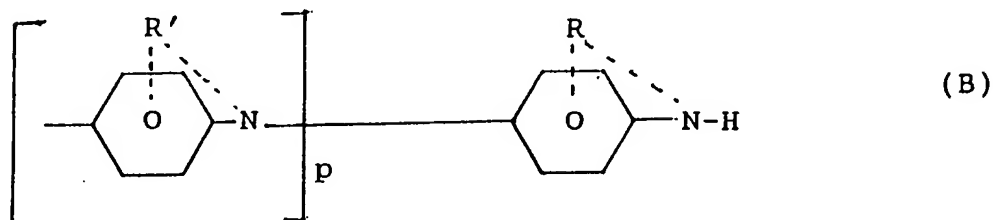
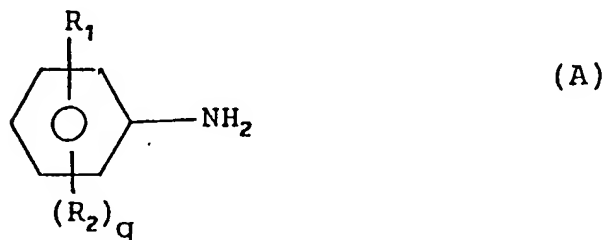
9. Polyaniline conductrice selon la revendication 7, caractérisée en ce que son squelette correspond à celui de la polyéméraldine.

10. Polyaniline conductrice selon la revendication 1, 2, 4 ou 7, caractérisée en ce que le nombre de greffons fonctionnalisés est égal à la moitié du nombre de noyaux benzéniques et/ou quinoniques.

11. Polyaniline conductrice selon la revendication 9, caractérisée en ce que le nombre de greffons fonctionnalisés est égal à la moitié du nombre de noyaux benzéniques et/ou quinoniques.

12. Procédé de préparation d'un polyaniline conductrice telle que définie à la revendication 1, 2, 4, 7 ou 9, caractérisé

en ce qu'il comprend une étape de copolymérisation en milieu acide à un pH inférieur à 1, en présence d'un oxydant, de deux monomères, l'un fonctionnalisé et l'autre non fonctionnalisé; de formules A et B respectivement:



dans lesquelles:

q vaut 0 ou 1;

p vaut 0 ou 1;

20  $R_1$  et  $R_2$  identiques ou différents, sont des groupes du type -A-Z dans lequel -A- est un radical hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone, interrompu par au moins un hétéroatome, et -Z est une fonction acide forte ou un de ses sels;

R et R', identiques ou différents, la ligne en pointillés indiquant que R et/ou R' est/sont lié(s) soit à l'atome d'azote, soit au noyau, étant entendu que:

- lorsqu'ils sont rattachés au noyau, R et R' sont -H, -OH, un radical alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -COOH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

30 • lorsqu'ils sont attachés à l'atome d'azote, R et R' sont -H, -OH, un radical alkyle, un radical phényle, un groupe -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -COOH;

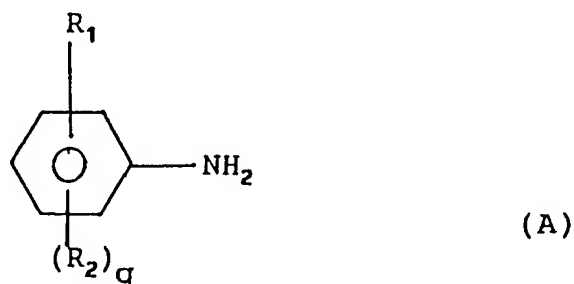
la copolymérisation comportant une phase d'induction durant laquelle l'oxydant est présent en faible quantité dans le milieu de copolymérisation et une phase de production.

13. Polyaniline conductrice obtenue selon le procédé

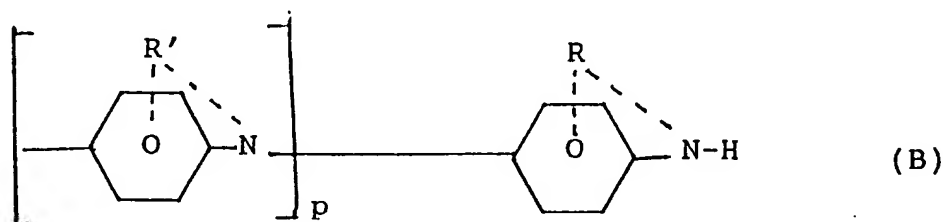
de la revendication 12, caractérisée en ce leur conductivité varie en fonction du rapport moléculaire monomère A/monomère B.

14. Procédé de préparation d'un polyaniline conductrice telle que définie à la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de copolymérisation en milieu acide à un pH inférieur à 1, en présence d'un oxydant, de deux monomères, l'un fonctionnalisé et l'autre non fonctionnalisé, de formules A et B respectivement:

10



20



dans lesquelles:

q vaut 0 ou 1;

p vaut 0 ou 1;

$R_1$  et  $R_2$  identiques ou différents, sont des groupes du type -A-Z dans lequel -A- est un radical hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone, interrompu par au moins un hétéroatome, et -Z est une fonction acide fort ou un de ses sels;

30 R et  $R'$ , identiques ou différents, la ligne en pointillés indiquant que R et/ou  $R'$  est/sont lié(s) soit à l'atome d'azote, soit au noyau:

• lorsqu'ils sont rattachés au noyau, sont -H, -OH, un radical alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, -COOH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

• lorsqu'ils sont attachés à l'atome d'azote, sont -H, -OH, un radical alkyle, un radical phényle, un groupe -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH,

-COOH;

la copolymérisation comportant une phase d'induction durant laquelle l'oxydant est présent en faible quantité dans le milieu de copolymérisation et une phase de production.

10 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit monomère A est présent en totalité dans le milieu réactionnel au début de la réaction, et le monomère B et l'oxydant sont ajoutés par incréments ou en continu sur la période des phases d'induction et de production, un rapport monomère B/oxydant fixé étant sensiblement constant.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit monomère B est également présent dans le milieu de copolymérisation au cours de la phase d'induction.

20 17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit monomère B est également présent dans le milieu de copolymérisation au cours de la phase d'induction.

18. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que lesdits monomères A et B sont présents en totalité dans le milieu réactionnel au début de la réaction, et l'oxydant est ajouté par incréments ou en continu sur la période des phases d'induction et de production.

30 19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que lesdits monomères A et B sont présents en totalité dans le milieu réactionnel au début de la réaction, et l'oxydant est ajouté par incréments ou en continu sur la période des phases d'induction et de production.

20. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le milieu réactionnel est soumis durant la phase d'induction à un chauffage conduisant à une température pouvant atteindre 40°C pendant quelques minutes, puis en ce qu'on laisse ensuite la température du milieu réactionnel évoluer de façon

inertielle.

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le milieu réactionnel est soumis durant la phase d'induction à un chauffage conduisant à une température pouvant atteindre 40°C pendant quelques minutes, puis en ce qu'on laisse ensuite la température du milieu réactionnel évoluer de façon inertielle.

10

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'acide utilisé est choisi dans le groupe comprenant les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, et leurs mélanges, et l'eutectique HF-NH<sub>4</sub>F.

23. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'oxydant est choisi dans le groupe comprenant KIO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

20

24. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit monomère B est l'aniline.

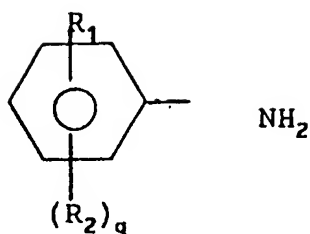
25. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit monomère A est de l'aniline mono- ou di-substituée sur le noyau, en position ortho- ou méta-, du type (o)R<sub>1</sub>-aniline, (m)R<sub>1</sub>-aniline, (o)R<sub>1</sub>, (o)R<sub>2</sub>-aniline, (o)R<sub>1</sub>, (m)R<sub>2</sub>-aniline, (m)R<sub>1</sub>, (o)R<sub>2</sub>-aniline, (m)R<sub>1</sub>, (m)R<sub>2</sub>-aniline et leurs mélanges. R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> étant tels que définis dans la revendication 14.

30

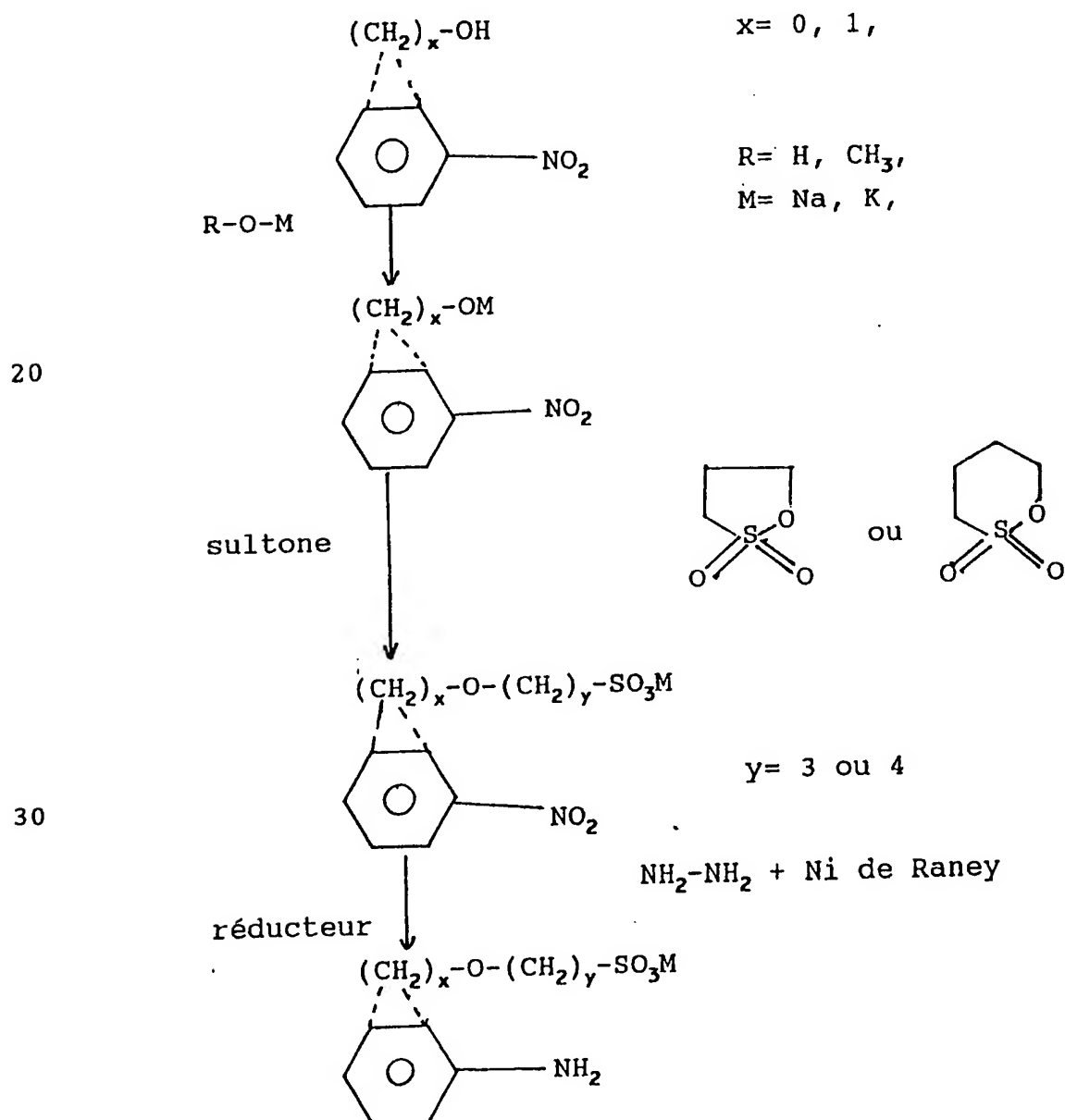
26. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit monomère A est de l'aniline disubstituée en ortho.

27. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit monomère A porte une fonction acide sulfonique.

28. Procédé de préparation des monomères de formule (A):



dans laquelle  $q$  vaut 0 ou 1,  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  identiques ou différents, sont des groupes du type -A-Z dans lequel -A- est un radical hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone, interrompu par au moins un hétéroatome, et -Z est une fonction acide forte ou un de ses sels; selon le schéma réactionnel:

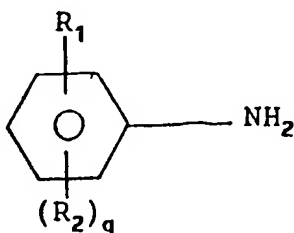


caractérisé en ce qu'il consiste, à partir d'un dérivé nitré aromatique portant au moins un groupement hydroxyle ou hydroxylé en position ortho ou méta:

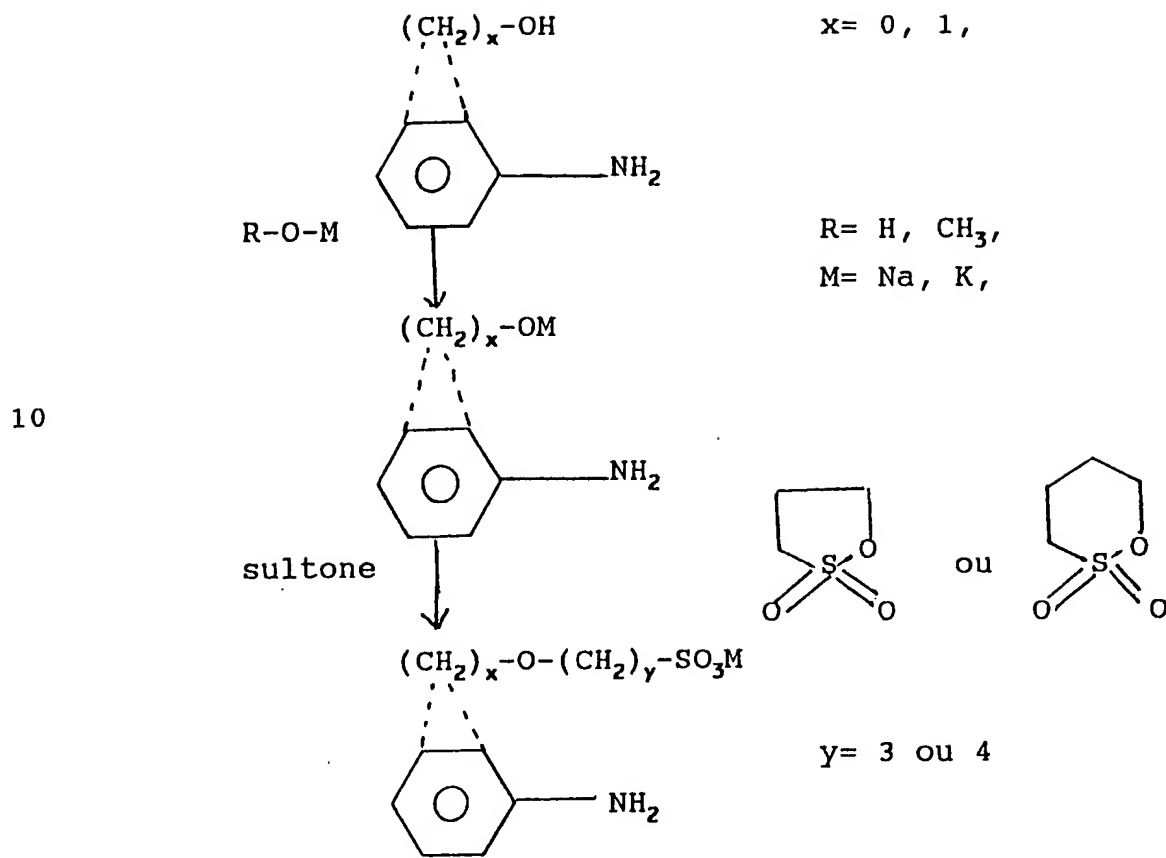
- à réaliser le dérivé métallique de ce dérivé,
  - à faire réagir ce dernier sur une sultone en milieu anhydre, polaire et aprotique,
  - à réduire la fonction "nitro" en fonction "amino",
  - à récupérer le produit final sous forme de sel interne ou d'un dérivé salin quelconque en fonction de la commodité de
- 10 séparation.

29. Procédé de préparation d'un monomère de formule

(A):



20 dans laquelle  $q$  vaut 0 ou 1,  $R_1$  et  $R_2$  identiques ou différents, sont des groupes du type -A-Z dans lequel -A- est un radical hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone, interrompu par au moins un hétéroatome, et -Z est une fonction acide fort ou un de ses sels; selon le schéma réactionnel:



caractérisé en ce qu'il consiste, à partir d'un dérivé aminé aromatique portant au moins un groupement hydroxyle ou hydroxylé en position ortho ou méta:

- à réaliser le dérivé métallique de ce dérivé,
- à faire réagir ce dernier sur une sultone en milieu anhydre, polaire et aprotique,
- à récupérer le produit final sous forme de sel interne ou d'un dérivé salin quelconque en fonction de la commodité de séparation.

30. Procédé de mise en oeuvre du polymère tel que défini à la revendication 1, 2, 4, 7, 9, 11 ou 13, caractérisé en ce que ce polymère est mis en solution dans un solvant.

31. Procédé de mise en oeuvre du polymère selon la revendication 30, caractérisé par le fait que ledit solvant est choisi parmi une solution basique aqueuse et une solution basique



organique.

32. Procédé de mise en oeuvre selon la revendication 30, caractérisé par le fait que le polymère est mis en solution au moyen d'une base faible volatile.

33. Procédé de mise en oeuvre selon la revendication 31, caractérisé par le fait que le polymère est mis en solution au moyen d'une base faible volatile.

10

34. Procédé de mise en oeuvre selon la revendication 32, caractérisé par le fait que la solution est mise en oeuvre dans un procédé de revêtement par peinture, pistolage, ou trempage.

35. Procédé de mise en oeuvre selon la revendication 31, 32 ou 33, caractérisé par le fait que la solution est mise en oeuvre dans un procédé de revêtement par peinture, pistolage, ou trempage.

20

36. Application d'un des procédés définis à la revendication 30, pour réaliser des couches minces et des dépôts.

37. Application d'un polyaniline définie à la revendication 1, 2, 4, 7, 9, 11 ou 13, au domaine électromagnétique.

38. Application d'une polyaniline définie à la revendication 1, 2, 4, 7, 9, 11 ou 13, au domaine électromagnétique des hyperfréquences.

30

1/3

FIG.1

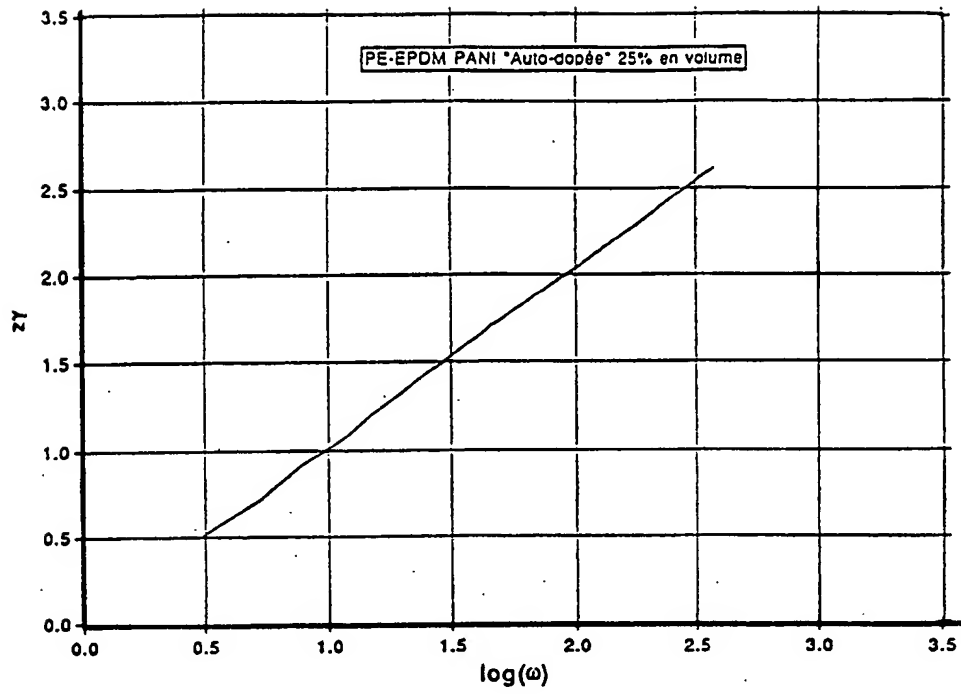
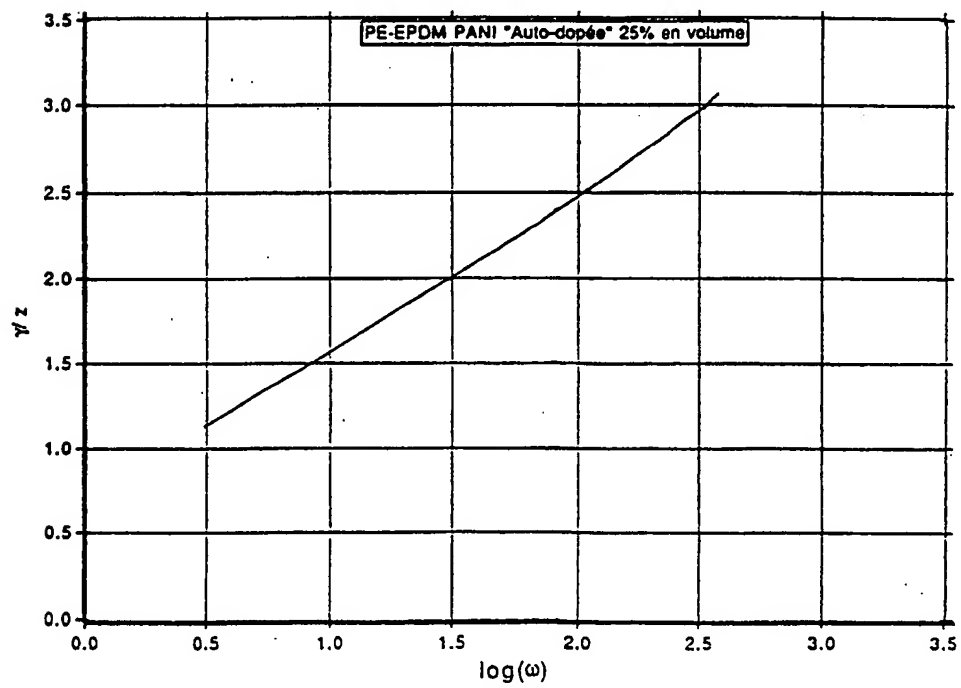


FIG.2



2/3

FIG.3

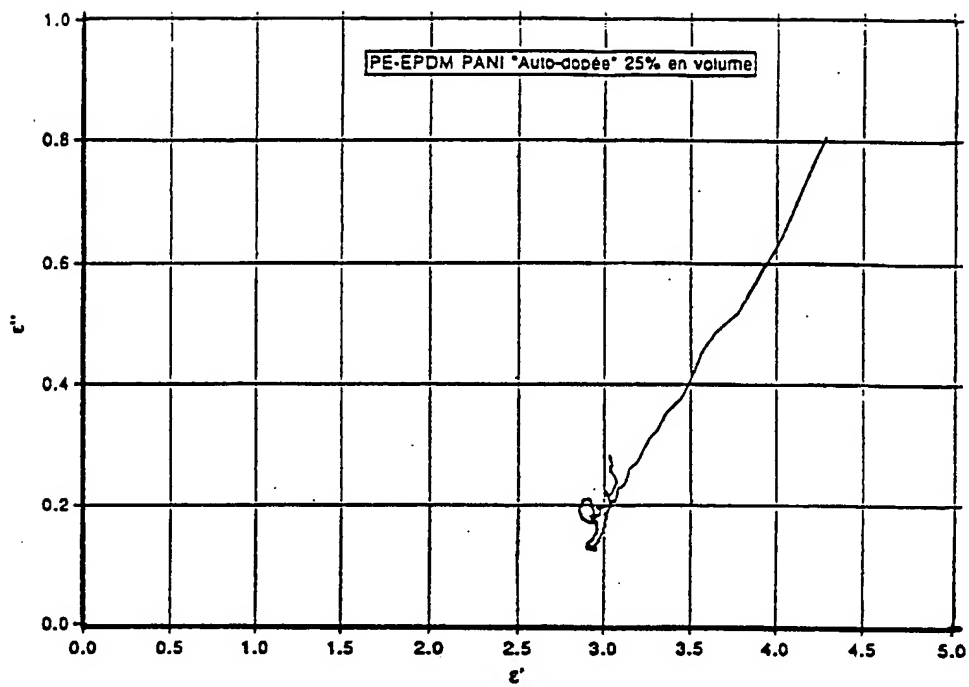


FIG.4

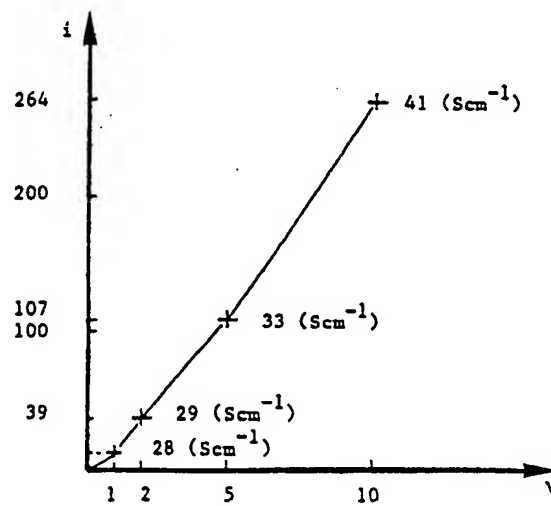


FIG.5

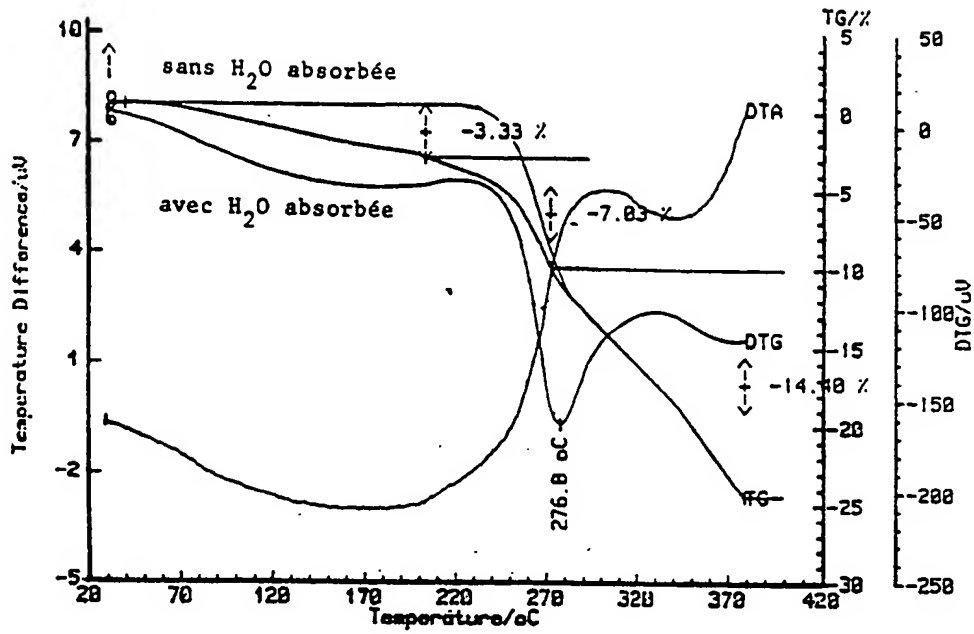


FIG.6

